

电子鼻、气相色谱-嗅辨仪和气相色谱-质谱联用 技术结合识别豉香白酒中异嗅物质

孙文佳¹, 方毅斐², 汪廷彩¹, 何松贵², 刘嘉飞¹, 梁兆奎¹, 雷毅^{1*}

(1. 广东省食品检验所, 国家白兰地、威士忌、伏特加及葡萄酒质量监督检测中心, 广州 510435;

2. 广东省九江酒厂有限公司, 佛山 528203)

摘要: **目的** 采用电子鼻、气相色谱-嗅辨仪和气相色谱-质谱联用技术等多手段结合研究豉香白酒中异嗅物质的组成。**方法** 采用电子鼻、气相色谱-嗅辨仪和气相色谱-质谱联用技术相结合的方法分析了某豉香型白酒的嗅味物质。通过谱图比对及统计学分析, 找出2款酒样中具有显著性差异的物质, 并最终确定了2款白酒中嗅味差异物质的主要组成。**结果** 共定性了53种酒体成分, 其中有8种差异化合物有白酒风味贡献, 通过验证确定丁酸、异戊醇是2款白酒中主要的异嗅味物质。**结论** 相较于利用感官员进行呈味物质辨识的酒体异嗅分析方法, 该方法具有更客观、更准确、可重复高的优势, 期望为白酒智能化感官研究和酒体品质控制提供参考。

关键词: 电子鼻; 气相色谱-嗅辨仪; 气相色谱-质谱联用法; 豉香型白酒; 嗅味物质

Identification of odor compounds in soybean-flavor liquor by electronic nose, gas chromatography olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry

SUN Wen-Jia¹, FANG Yi-Fei², WANG Ting-Cai¹, HE Song-Gui², LIU Jia-Fei¹,
LIANG Zhao-Luan¹, LEI Yi^{1*}

(1. Guangdong Institute of Food Inspection, National Product Quality Supervision and Inspection Center of Brandy, Whisky, Vodka and Wine, Guangzhou 510435, China; 2. Jiujiang Guangdong Distillery Co., Ltd., Foshan 528203, China)

ABSTRACT: Objective To study the odor compounds in a soybean-flavor liquor by electronic nose, gas chromatography olfactory (GC-O) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** Odor compounds in soybean-flavor liquor were analyzed by electronic nose, GC-O and GC-MS. Through the spectrum matching and statistical analysis, the substances with significant differences between the 2 samples were found. Then, the main components of the substances with different smell in samples were determined. **Results** A total of 53 liquor components were identified, and 8 of them contributed to the flavor of liquor. Butyric acid and isoamyl alcohol were the main difference odor substances. **Conclusion** Compared with the method of analyzing the liquor by sensory officer for odor recognition, this method is more objective, accurate and repeatable, which can provide information for intelligent sensory research and liquor quality control.

基金项目: 广东省市场监督管理局科技创新项目(2020ZS03)

Fund: Supported by Guangdong Administration for Market Regulation (2020ZS03)

*通讯作者: 雷毅, 博士, 主任药师, 主要研究方向为食品检验与食品安全。E-mail: lei yi04@qq.com

*Corresponding author: LEI Yi, Ph.D, Chief Pharmacist, Guangdong Institute of Food inspection, No.1103, Zengcha Road, Baiyun District, Guangzhou 510435, China. E-mail: lei yi04@qq.com

KEY WORDS: electronic nose; gas chromatography olfactometry; gas chromatography-mass spectrometry; soybean-flavor liquor; odor compounds

1 引言

白酒中除了香气成分以外, 还存在着糠臭味、臭味、苦味、涩味、酸味、油味等各类常见的异味^[1-3]。白酒中异杂味影响酒的口感和品质, 会给生产和勾调带来极大的困难。白酒中可能产生臭味的物质有硫化氢、硫醇、二乙基硫、游离氨、甘油、丙烯醛、丁酸、戊酸、己酸及其醇类等^[4-6]。目前, 对白酒的异味研究越来越深入, 杜海^[7]采用气相色谱-嗅辨仪(gas chromatography olfactometry, GC-O)和气相色谱-质谱联用技术(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用分析出白酒中土霉味的致味化合物; 乔敏莎等^[8]采用感官品评与 GC-MS 联用分析某酱香型白酒的异嗅物质; 孙细珍等^[9]采用 GC-O、固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)和 GC-MS 方法联用研究小曲清香型白酒中的糠味和水臭味化合物异嗅味物质, 同时结合感官品评, 对研究结果进行验证确认。上述研究中都需要感官员进行嗅辨, 感官员易受到客观因素的影响, 且人的嗅觉阈值具有个体差异性。电子鼻是智能感官分析系统常见的仪器设备, 是仿生嗅觉传感器技术产品, 具有操作简单、价格适中并且具有较高的灵敏度和较好的感官评价相关性等特点, 被广泛应用于饮料、肉、调味品、茶叶、酒等食品的滋味品质评价和分类^[10-13]。

本研究将电子鼻代替感官员通过 GC-O 进行嗅辨, 获得正常酒样和异味酒样的嗅觉信号并进行比较分析, 探究异味的可能来源。同时结合 GC-MS 技术通过谱图比对和统计学分析方法, 研究多手段结合分析豉香白酒中嗅味物质的方法, 确定特征酒的异味来源化合物, 为白酒品评智能化研究提供了一定的理论参考及技术指导。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

正常酒样(A1 ~ A3)和异常酒样(B1 ~ B3), 酒精度均为 29%vol, 由广东省九江酒厂有限公司提供。

无水乙醇(色谱纯, 德国 Merck 公司); 丁酸(99.7%)、异戊醇(99.6%)、正丙醇(99.7%); 乳酸乙酯(99.2%)、乙酸乙酯(99.8%)(德国 Dr Ehrenstorfer 公司); 4-甲基-2-戊醇(99.8%, 北京坛墨质检科技有限公司)。

2.2 仪器与设备

7890B-5977B 型气相色谱-质谱联用仪、6890B 型气相色谱仪(美国安捷伦公司); PEN3.5 型电子鼻(德国 Airsense 公司); ODP2 嗅辨仪(德国 Gerstel 公司); Milli-Q 纯水机(美

国 Millipore 公司); 分析天平(0.01 mg, 瑞士 Mettler Toledo 公司)。

2.3 实验方法

在相同条件下, 对正常酒样和异味酒样分别进行 GC-MS 定性定量分析, 通过计算各组分的香气活力值(odor activity value, OAV), 找出对酒体风味有贡献的组分, 并通过色谱图比对和 *T* 检验判断 2 种酒样中是否存在差异性较大的物质, 定为可疑的致味物质。

对正常酒样和异味酒样分别进行电子鼻分析, 通过气味图谱比对, 初步确定可疑的致味物质; 最后向正常酒样中添加一定浓度可疑物质的标准品, 并与异嗅感官指标相比较, 进一步验证致味物质的组成^[5]。

2.3.1 GC-MS 检测方法

样品前处理方法: 直接进样。

GC-MS 检测条件: CP-WAX 57 色谱柱 (50 m×0.25 mm×0.25 μm); 检测器温度: 280 °C; 空气流量: 350.0 mL/min; 氢气流量: 35.0 mL/min; 进样模式: 分流; 分流比: 60:1; 载气: He; 流量: 1.0 mL/min; 升温程序: 40.0 °C(保持 3.2 min), 以 4 °C/min 升至 44 °C(保持 6.8 min), 以 6 °C/min 升至 120 °C, 以 10 °C/min 升至 212 °C(保持 11 min)。离子源温度 230 °C; 传输线温度 240 °C; 四级杆温度 150 °C; scan 扫描模式, 扫描范围: 40~450 amu。

定性定量分析方法: 通过检出物质图谱与 NIST14.L 中标准样品图谱的比对定性所检出的化合物。采用 4-甲基-2-戊醇做内标及标准品比对的方法进行定量定性差异性化合物。

2.3.2 电子鼻检测方法

GC-O 条件: 流速 1.2 mL/min, 不分流, 进样口温度 260 °C, 检测器温度 250 °C, 进样体积 1 μL, 升温程序: 40 °C(保持 3.2 min), 以 4 °C/min 升至 44 °C(保持 6.8 min), 以 6 °C/min 升至 120 °C, 以 10 °C/min 升至 212 °C(保持 11 min)。

使用电子鼻代替感官品评员在嗅闻口进行酒样的嗅觉检验。

2.3.3 数据分析方法

T 检验: 通过 SPSS 24.0 分析。

酒样中各组分的香气活力值 OAV: $OAV = \frac{\text{物质含量}}{\text{物质阈值}}$ 。

香味成分在酒中的呈香强弱, 是由其含量和阈值两方面决定的。香味成分的香味强弱程度称为香味强度又称呈香单位, 其与含量成正比, 与阈值呈反比。一般情况来讲, 化合物的含量相同时, 阈值越低的, 呈香单位越大即香味强度越大; 阈值越高, 呈香单位越小即香味强度越

小。通常认为 OAV 大于 1 的物质对白酒风味有贡献^[14]。

3 结果与分析

3.1 豉香白酒 GC-MS 检测与分析

豉香白酒的香气成分非常复杂，将异味酒样和正常酒样进行 GC-MS 检测与分析。共定性了 53 种香气成分，其中共有化合物有 25 种，只存在于异味酒样中的挥发性成分有 15 种，只存在与正常酒样中的挥发性成分有 13 种。通过查阅文献获得各物质的阈值^[15]，分别计算各香气成分的 OVA。其中 OVA 大于 1 的有 8 种，分别为异戊醇、正丙醇、丁酸、乙酸乙酯、辛酸、戊酸、乳酸乙酯、苯乙醇。然后，通过谱图比对和 *T* 检验，找出异常酒样和正常酒样

中差异性较大的物质定为可疑的致嗅物质。表 1 中列出了异常酒样和正常酒样中含量差异性显著($P < 0.05$)的物质。图 1 为正常酒样和异常酒样的 GC-MS 图谱比较。

3.2 电子鼻检测与分析

通过比较异常酒样的电子鼻响应图和气相色谱图(图 2)发现，酒中风味成分含量与电子鼻的响应值不一定成正比关系。有些风味物质含量高但是电子鼻无响应或响应低；有些含量低但电子鼻响应相对较高。这也表明物质的香气活力值是含量和阈值两个因素相关。比较正常酒样和异常酒样的电子鼻谱图，发现在丁酸处有明显差异(见图 3 中竖线标记处)，在异戊醇、乙酸乙酯、乳酸乙酯处存在一定差异，正丙醇在电子鼻上的响应不明显。

表 1 豉香白酒中可能的异嗅物质
Table 1 Possible odor compounds in soybean-flavor liquor

序号	保留时间/min	物质名称	含量/(g/L)		阈值/(mg/L)	风味描述
			异常酒样	正常酒样		
1	6.202	乙酸乙酯	0.297	0.248	32.552	有微弱的香气，减少水味
2	11.695	正丙醇	0.180	0.129	53.953	像乙醇气味，浓陈醇味
3	21.632	异戊醇	0.310	0.223	179.191	杂醇油气味，香蕉味
4	22.933	乳酸乙酯	0.200	0.281	128.084	微带果香的酒香
5	28.543	丁酸	0.040	0.004	0.965	难闻的酸臭味

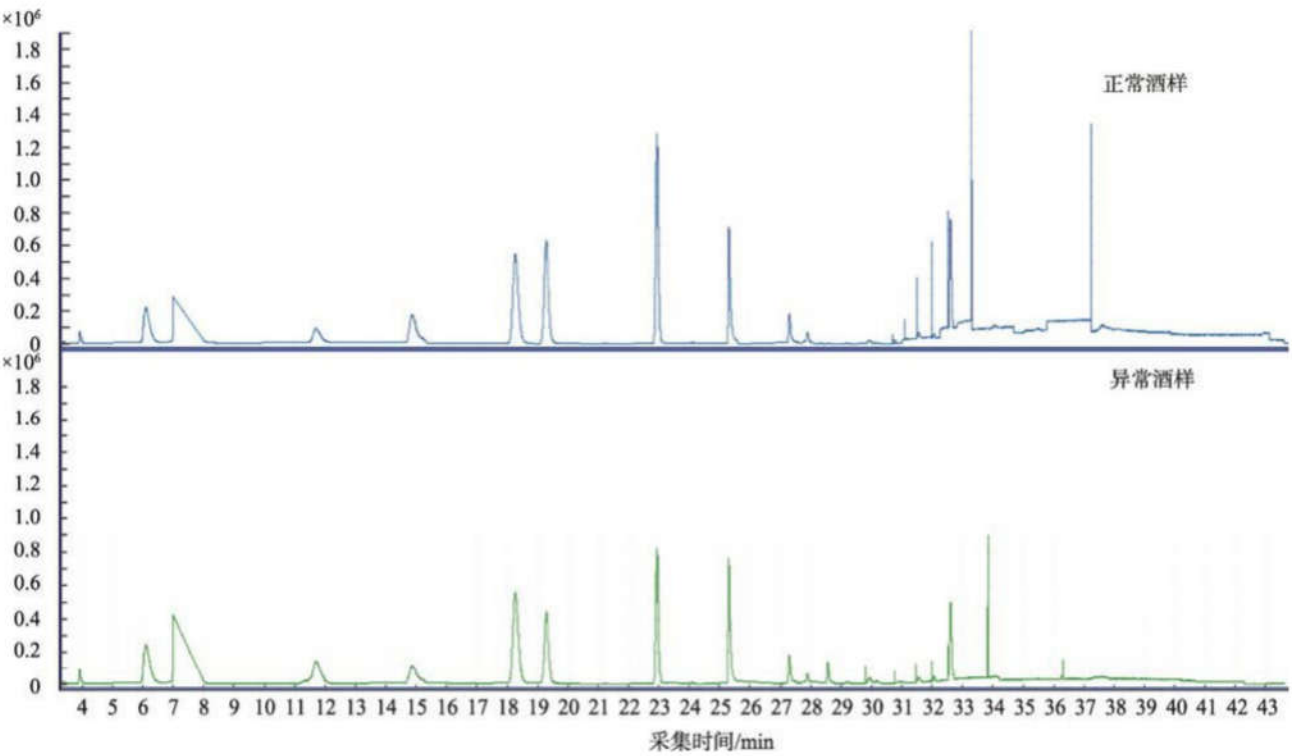


图 1 正常酒样和异常酒样的 GC-MS 图谱比较
Fig.1 GC-MS comparison of normal sample and abnormal sample

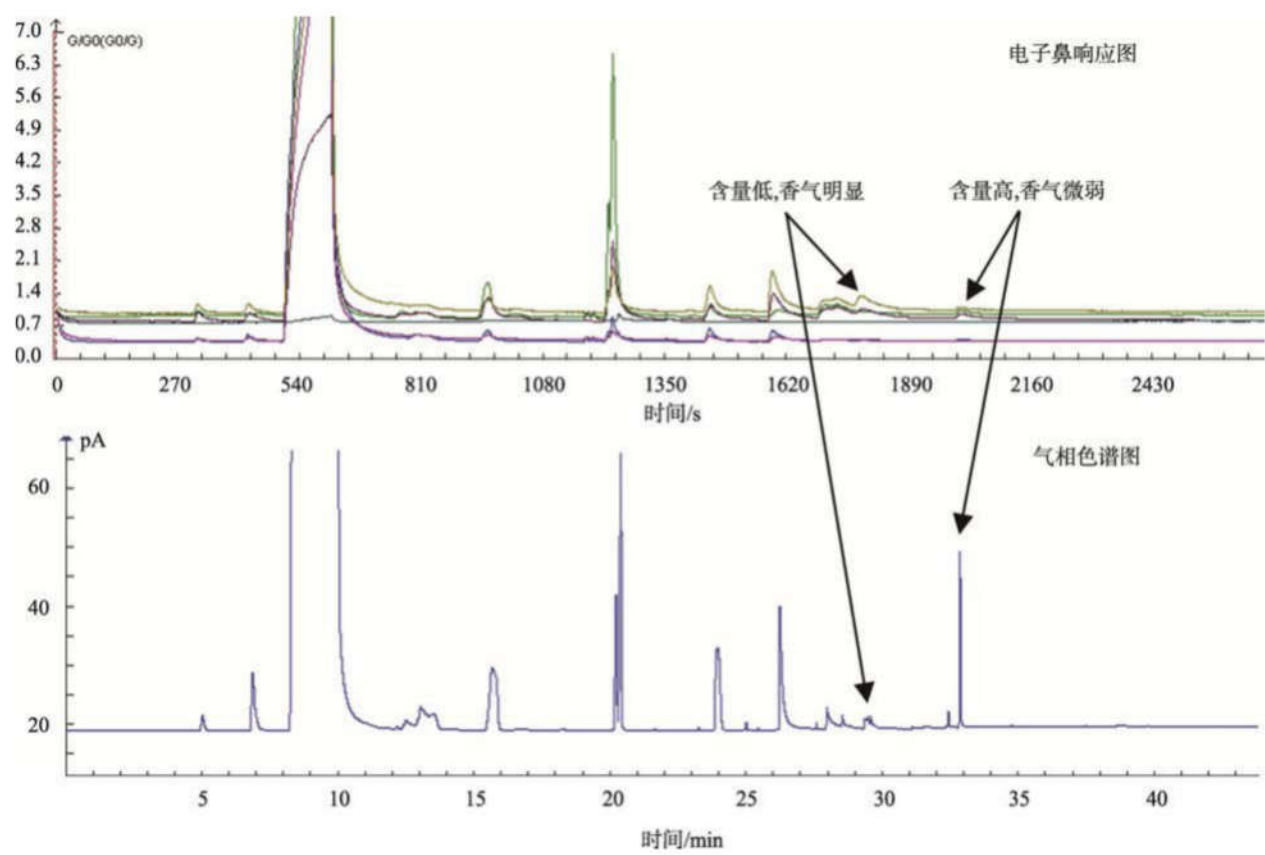


图 2 电子鼻响应图与气相色谱图比对
Fig.2 Comparison of electronic nose response map and gas chromatogram

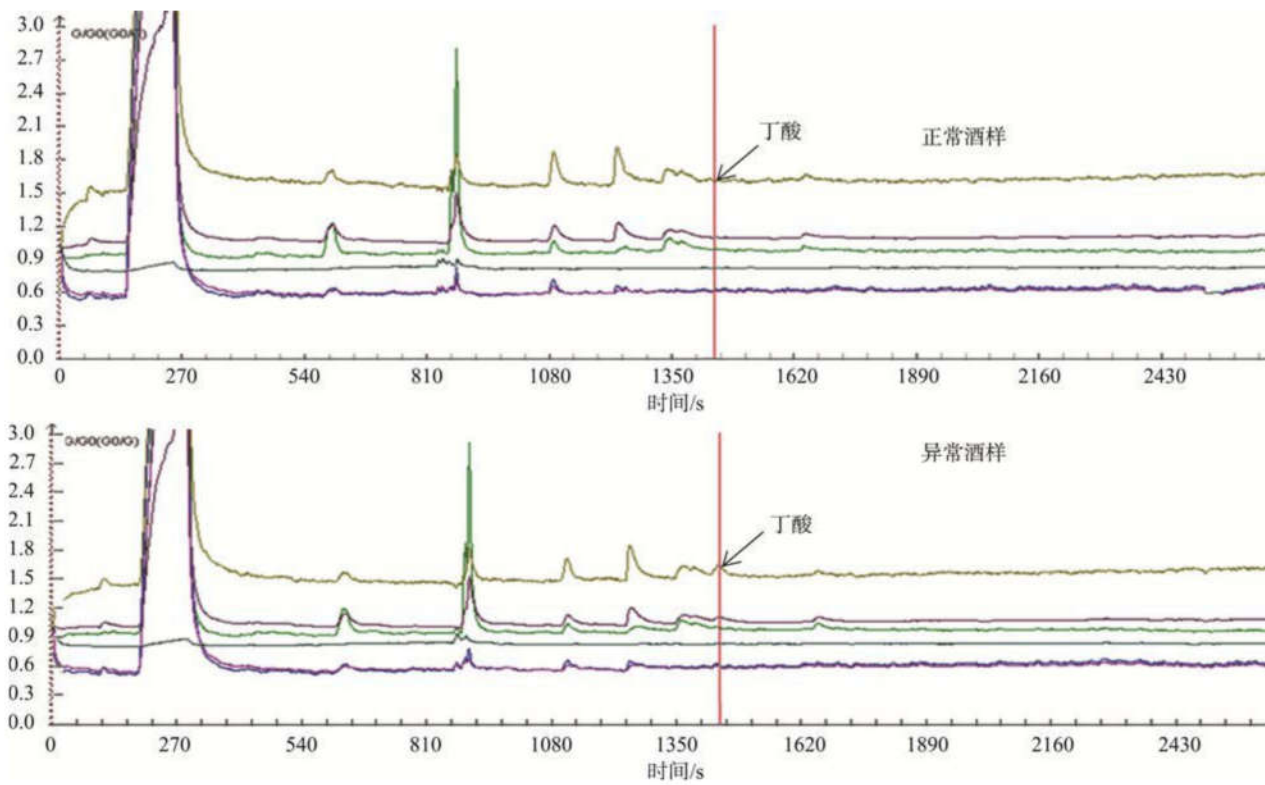


图 3 正常酒样和异常酒样电子鼻响应图比对
Fig.3 comparison of electronic nose response of normal sample and abnormal sample

3.3 致味物质组成的验证

为了进一步确定致味物质的组成,本研究在 29%vol 乙醇-水溶液和正常酒样中添加标准品,并进行检测。通过添加标准品的乙醇水溶液的气相色谱图和电子鼻响应如图 4 所示,结果发现正丙醇无电子鼻响应,乙酸乙酯、乳酸乙酯的电子鼻响应较低,丁酸、异戊醇的电子鼻响应明显。结合表 1 中物质的风味特征,可推断乳酸乙酯、乙酸乙酯和正丙醇不是导致该异常酒样呈现异嗅的物质。

由图 5 可以看出,添加标准品后酒样的电子鼻响应图与异常酒样的电子鼻响应图基本一致,特别是丁酸处出现明显的电子鼻响应峰。通过文献^[15]可知,丁酸、异戊醇的阈值分别为 0.964 和 179.190 mg/L,而在臭味酒样中检测到的浓度为 40 和 310 mg/L,远远高于其阈值。由此可以确定,丁酸、异戊醇是导致该致香白酒异嗅的主要物质。

4 结论与讨论

本研究采用电子鼻代替感官员在 GC-O 端进行气味辨

识,可避免感官员嗅辨时易受到客观因素的影响、人的嗅觉阈值具有个体差异性、结果不易量化等因素对呈香物质辨识的影响,具有更客观、更准确、重复性更好等优势。同时结合 GC-MS 技术,定性定量了致香型白酒中对香味有贡献的化合物,并通过添加实验,确定了具有异常气味的致香白酒的致味物质主要为丁酸和异戊醇。丁酸又名酪酸,由丁酸菌或异性乳酸菌直接利用淀粉发酵生成的。适量的丁酸量可赋予白酒以窖香味,过多刚会造成白酒呈异臭味。异戊醇是酵母菌在酒精发酵过程中产生的一元醇类。异戊醇在白酒中含量适当时,可以增香,味浓甜、顺口,尾味较长;含量偏高时酒燥,有刺舌感觉,甚至带涩臭气(似杂醇油气味)。白酒中丁酸、异戊醇产生与原料、酒曲、培菌温度、时间及发酵温度、时间有很大关系,在生产过程中选用优良的原料,规范酒曲制作,更加精细的控制发酵条件等,可以降低酒中丁酸和异戊醇的含量。此外,致香白酒中的丁酸、异戊醇等主要在酒头和酒尾中,在蒸馏过程中适当提高流酒温度,做好“掐头、去尾”的工作也可以减少上述物质的含量。

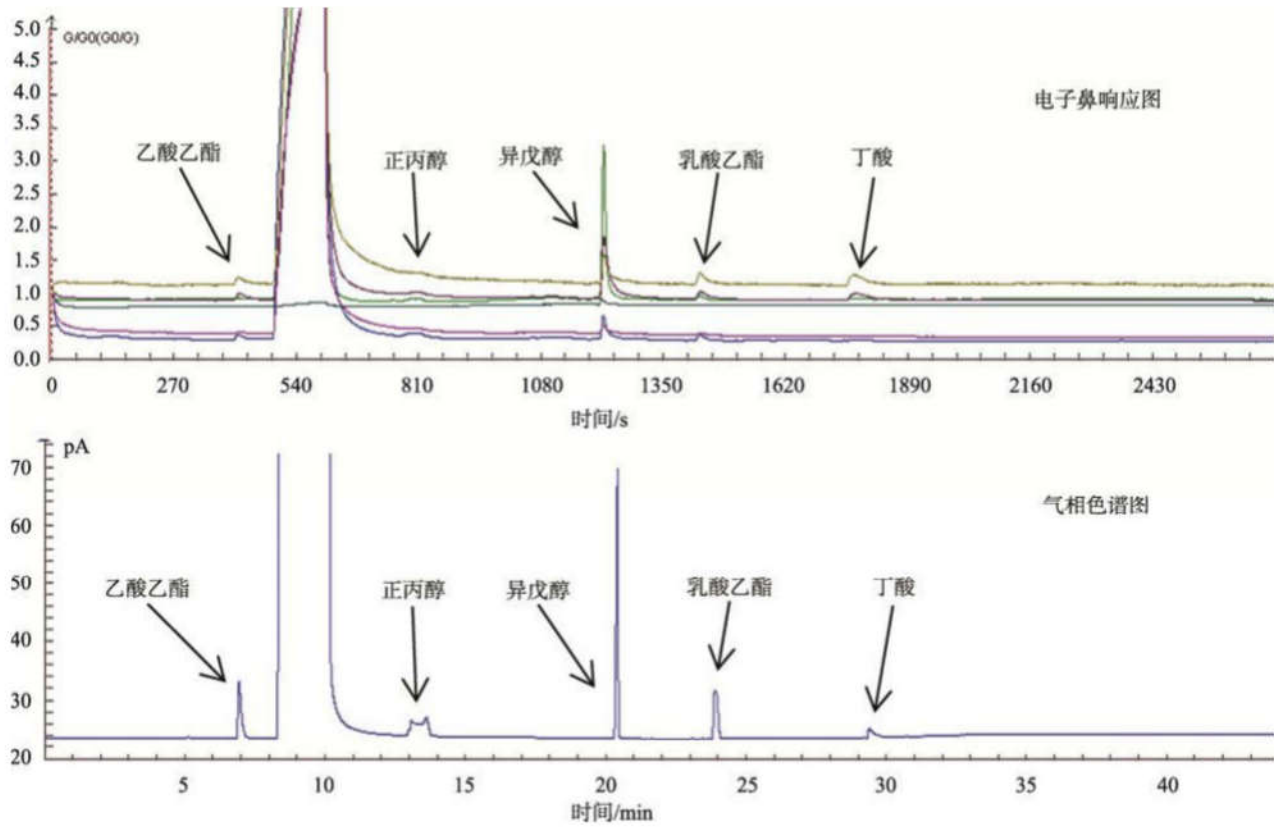


图 4 添加标准品的乙醇水溶液电子鼻响应图和气相色谱图对比
Fig.4 Comparison of electronic nose response and gas chromatogram of ethanol aqueous solution with standard

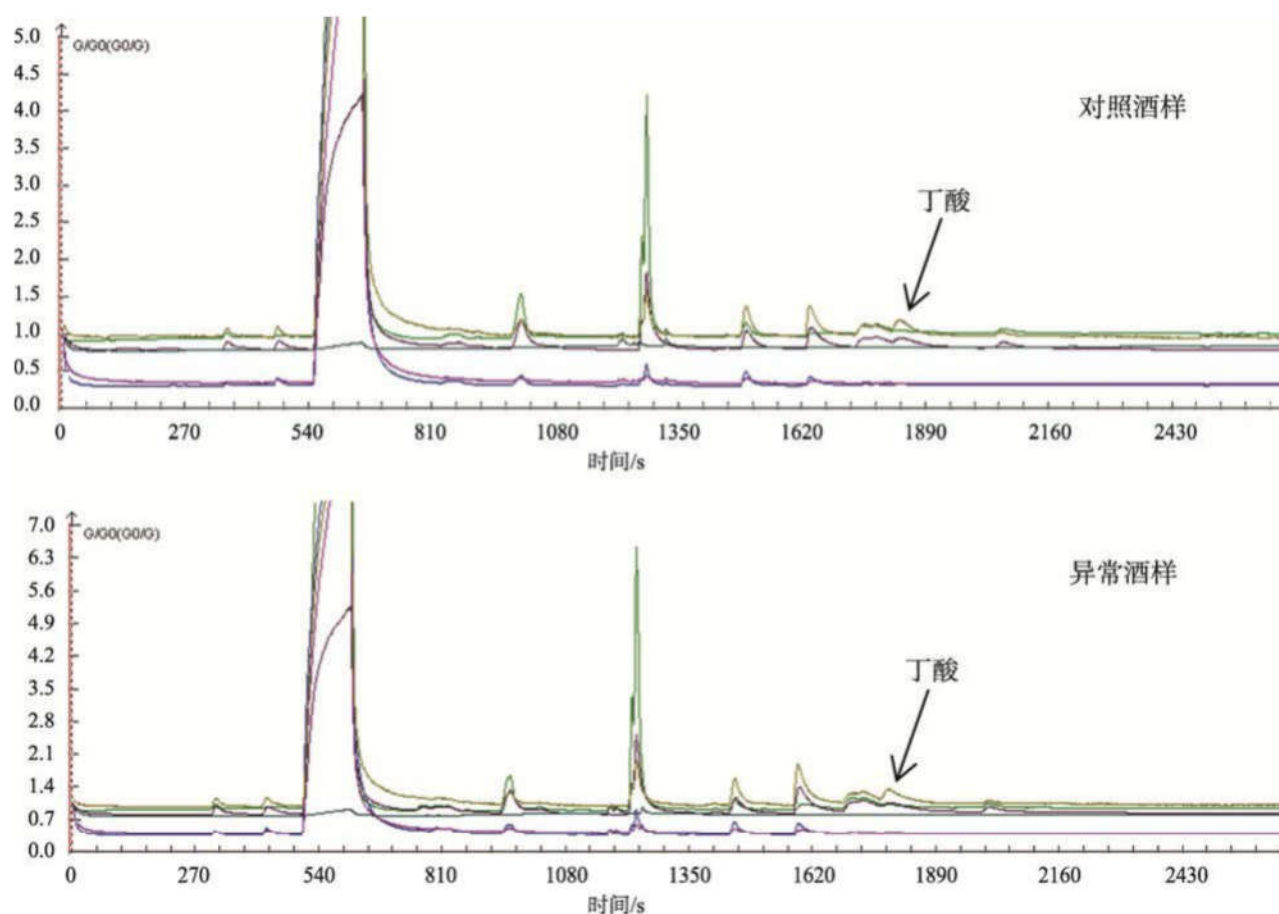


图 5 对照酒样与异味酒样的电子鼻响应图对比

Fig.5 Comparison of electronic nose response of contrast sample and abnormal sample

参考文献

- [1] 武敬松, 刘恒兆. 白酒不良口味的成因及解决措施[J]. 酿酒科技, 2006, (2):109.
Wu JS, Liu HZ. Causations of bad taste in liquor and the solutions [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2006, (2): 109.
- [2] 王英臣, 于加平. 白酒中异杂味产生的原因及防止措施[J]. 吉林农业科技学报, 2004, (2): 16-17.
Wang YC, Yu JP. Formation of off-flavors in liquors and its preventing measures [J]. J Jilin Agric Sci Technol Coll, 2004, (2): 16-17.
- [3] 赖登峰. 加强酒类食品安全质量控制—剖析白酒中异杂味产生的原因及解决措施[J]. 酿酒, 2009, (5): 3-5.
Lai DF. To enhance safety and quality control of alcoholic food analysis of causes and solutions of miscellaneous taste in liquor [J]. Liquor Mak, 2009, (5): 3-5.
- [4] 杨亮, 何珺珺, 罗楚翔, 等. 采用 GC×GC-TOF-MS 分析酱香型白酒缺陷酒挥发风味物质[J]. 中国酿造, 2019, 38(8): 67-72.
Yang L, He JJ, Luo CX, et al. Analysis of volatile flavor compounds from defective product of sauce-flavor Baijiu by GC×GC-TOF-MS [J]. China Brew, 2019, 38(8): 67-72.
- [5] 张灿. 中国白酒中异嗅物质研究[D]. 无锡: 江南大学 2013.
Zhang C. Investigation of off-flavor compounds in Chinese liquor [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [6] 杨亮, 张春林, 吴德光, 等. 酱香型白酒缺陷酒中异嗅物质研究进展[J]. 食品工业科技, 2019, (19): 333-337.
Yang L, Zhang CL, Wu DG, et al. Research process on off-odor compounds in quality defective liquor of Maotai-flavor liquor [J]. Sci Technol Food Ind, 2019, (19): 333-337.
- [7] 杜海. 中国白酒中一种土霉味物质的发现及其成因研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
Du H. Discovery and origin of one kind of earthy-mouldy off-flavors in Chinese liquor [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.
- [8] 乔敏莎, 赵树欣, 梁慧珍, 等. 固相微萃取-GC-MS 定量检测白酒中两种异嗅物质[J]. 食品科学, 2015, 36(16): 249-252.
Qiao MS, Zhao SX, Liang HZ, et al. Quantification of two odor components in Chinese liquor by SPME-GC-MS [J]. Food Sci, 2015, (16): 249-252.
- [9] 孙细珍, 杨强, 张帆, 等. 小曲清香型白酒中异嗅味-糠味和水嗅味物质研究[J]. 酿酒科技, 2019, (11): 30-34.
Sun XZ, Yang Q, Zhang F, et al. Research on bran-flavor compounds and water-odor compounds in Qingxiang Xiaoqu Baijiu [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2019, (11): 30-34.
- [10] Garcia M, Aleixandre M, Gutierrez J, et al. Electronic nose for wine discrimination [J]. Sens Actuat B Chem, 2006, 113(2): 911-916.
- [11] Buratti S, Ballabio D, Benedetti S, et al. Prediction of Italian red wine sensorial descriptors from electronic nose, electronic tongue and

- spectrophotometric measurements by means of genetic algorithm regression models [J]. Food Chem, 2007, 100(1): 211–218.
- [12] Knobloch H, Turner C, Spooner A, *et al.* Methodological variation in headspace analysis of liquid samples using electronic nose [J]. Sens Actuat B Chem, 2009, 139(2): 353–360.
- [13] 门洪, 张晓婷, 丁力超, 等. 基于电子鼻/舌融合技术的白酒类别辨识 [J]. 现代食品科技, 2016, (5): 283–288.
- Men H, Zhang XT, Ding LC, *et al.* Sensor fusion of electronic nose and tongue for identification of Chinese liquors [J]. Mod Food Sci Technol, 2016, (5): 283–288.
- [14] 郭兆阳, 刘明, 钟其顶, 等. 主成分分析 OAV 值评价白酒风味组分的研究 [J]. 食品工业, 2011, (7): 79–83.
- Guo ZY, Liu M, Zhong QD, *et al.* The study of chinese liquor flavor and aroma components [J]. Food Ind, 2011, (7): 79–83.
- [15] 范文来, 徐岩. 白酒 79 个风味化合物嗅觉阈值测定 [J]. 酿酒, 2011, 38(4): 80–84.
- Fan WL, Xu Y. Determination of odor thresholds of volatile aroma

compounds in baijiu by a forced-choice ascending concentration series [J]. Liquor Mak, 2011, 38(4): 80–84.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



孙文佳, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全、酒类分析和真伪鉴别。
E-mail: yaya_swj@163.com

雷毅, 博士, 主任药师, 主要研究方向为食品检验与食品安全。
E-mail: leiy04@qq.com

“功能食品与营养活性物质”专题征稿函

功能性食品由于其特殊的营养和保健功能, 越来越得到国内外广泛关注。

鉴于此, 本刊特别策划了“功能食品与营养活性物质”专题, 围绕功能性食品的营养研究、开发应用、安全质量控制及活性物质等问题展开讨论, 计划在 2020 年 11~12 月出版。之前也组织过类似的专题, 由南昌大学食品科学与技术国家重点实验室副主任邓泽元教授担任专题主编, 成效很不错, 很多研究人员积极参与进来。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员及编辑部全体成员特别邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在 2020 年 09 月 15 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题功能食品与营养活性物质):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“专题: 功能食品与营养活性物质”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注: 功能食品与营养活性物质专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部